

CASTING METHOD FOR CASTING MOLD

Publication number: JP7080599

Publication date: 1995-03-28

Inventor: YOSHIDA AKIRA; MIZUNO WATARU

Applicant: KAO CORP

Classification:

- international: **B22C1/22; B22C9/12; B22C1/16; B22C9/00; (IPC1-7):**
B22C9/12; B22C1/22

- european:

Application number: JP19930249946 19930910

Priority number(s): JP19930249946 19930910

Report a data error here

Abstract of JP7080599

PURPOSE:To produce a casting mold which is rapid in improvement of casting mold strength, has the high casting mold strength and has the good surface stability of the casting mold.

CONSTITUTION:System sand is obtd. by uniformly kneading an aq. soln. of a resol type water-soluble phenolic resin which is a binder and a compd. having an epoxy group which is a hardener into a refractory granular material. This system sand is packed into a molding flask for gas curing. Gaseous or aerosol org. ester is thereafter sprayed to the system sand to bring the org. ester into contact with the compd. having the epoxy group. As a result, the compd. having the epoxy group is activated, by which the curing reaction of the binder (resol type water-soluble phenolic resin) is accelerated. Then, the effect of rapidly improving the casting mold strength and improving the productivity of the casting mold is obtd. The degree of curing of the binder is increased and the casting mold having the high casting mold strength and the good surface stability is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80599

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 C 9/12	B	8926-4E		
1/22	B	9266-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-249946

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 吉田 昭
愛知県豊橋市東脇一丁目3番地の5
(72) 発明者 水野 渉
愛知県豊橋市中浜町182
(74) 代理人 弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 鋳型の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 鋳型強度の向上が速やかであり、且つ鋳型強度が高く、また鋳型の表面安定性も良好な鋳型を製造する方法を提供する。

【構成】 耐火性粒状材料に、粘結剤であるレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液と、硬化剤であるエポキシ基を持つ化合物とを均一に混練して混練砂を得る。この混練砂をガス硬化用の型枠に充填する。その後、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルを、混練砂に吹き付けて、エポキシ基を持つ化合物に有機エステルを接触させる。これによって、エポキシ基を持つ化合物の活性化を図ることができ、粘結剤（レゾール型水溶性フェノール樹脂）の硬化反応を促進させることができる。従って、鋳型強度を速やかに向上させることができ、鋳型の生産性を向上せしめるという効果を奏する。また、粘結剤の硬化の程度を高くすることができ、高鋳型強度で、表面安定性の良好な鋳型を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性粒状材料に、粘結剤であるレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液と、硬化剤であるエポキシ基を持つ化合物とを均一に混練して混練砂を得た後、該混練砂をガス硬化用の型枠に充填し、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルを吹き付けて、該エポキシ基を持つ化合物に該有機エステルを接触させることよって、粘結剤の硬化反応を促進させることを特徴とする鑄型の製造方法。

【請求項2】 有機エステルが蟻酸メチルである請求項1記載の鑄型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐火性粒状材料に、レゾール型水溶性フェノール樹脂よりなる粘結剤を添加混練し、この粘結剤を硬化させて、鑄型を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、鑄型は、耐火性粒状材料と粘結剤とを混練した混練砂を、型枠（模型）に充填し、その後粘結剤を、所定の硬化剤で硬化させることにより製造されている。例えば、鑄鋼分野においては、水ガラスを主体とする粘結剤を使用した、水ガラス/CO₂法や水ガラス/ダイカル法が用いられている。近年、水ガラスに代わる粘結剤として、フラン系樹脂、レゾール型水溶性フェノール樹脂、ウレタン系樹脂等の各種の有機系硬化性樹脂が開発され、使用され始めている。この中でも、レゾール型水溶性フェノール樹脂は、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルで硬化するため、ガス硬化性鑄型製造時の作業環境の悪化を防止でき、水ガラスに代わる粘結剤として好適なものである（特開昭50-130627号公報、特公昭61-43132号公報、特公昭61-37022号公報）。

【0003】しかしながら、このレゾール型水溶性フェノール樹脂よりなる粘結剤と耐火性粒状材料とを混練して、ガス硬化法で鑄型を製造する場合、フラン系樹脂よりなる粘結剤を使用した場合に比べて、以下の如き欠点があった。即ち、得られる鑄型の強度が低く、且つ得られる鑄型の表面安定性が悪いという欠点があった。これらの欠点は、いずれも、硬化したレゾール型水溶性フェノール樹脂の粘結力が弱いために生じるものである。更に、レゾール型水溶性フェノール樹脂は、硬化速度が遅いという欠点があった。従って、ガス硬化法で鑄型を製造した後、比較的長時間放置しておかないと、鑄物の作成のために使用できないということがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、レゾール型水溶性フェノール樹脂よりなる粘結剤に、エポキシ基を持つ化合物を添加しておき、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルとこのエポキシ基を持つ化合物を

接触させることによって、エポキシ基を持つ化合物を活性化させ、レゾール型水溶性フェノール樹脂の硬化速度を速めると共に、硬化の程度を高めてレゾール型水溶性フェノール樹脂の粘結力を向上させようというものである。

【0005】なお、レゾール型水溶性フェノール樹脂の粘結力を向上させるためには、レゾール型水溶性フェノール樹脂に、親水性エポキシ樹脂オリゴマーの如きエポキシ基を持つ化合物を配合した二成分系の粘結剤を使用すればよいことは知られている（特開平4-298591号公報）。しかし、親水性エポキシ樹脂オリゴマーに、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルを接触させて、レゾール型水溶性フェノール樹脂の硬化速度を速めることは、知られていない。本発明は、このような新規な知見に基づいてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、耐火性粒状材料に、粘結剤であるレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液と、硬化剤であるエポキシ基を持つ化合物とを均一に混練して混練砂を得た後、該混練砂をガス硬化用の型枠に充填し、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルを吹き付けて、該エポキシ基を持つ化合物に該有機エステルを接触させることよって、粘結剤の硬化反応を促進させることを特徴とする鑄型の製造方法に関するものである。

【0007】本発明において使用する粘結剤は、一般的にレゾール型水溶性フェノール樹脂よりなるものが用いられる。レゾール型水溶性フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド化合物とを、水酸化カリウム等のアルカリ性触媒の存在下で、縮合させて得られるものである。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、3,5-キシレノール、ノニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、イソプロペニルフェノール、フェニルフェノール等のアルキルフェノール、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、フロログリシン等の多価フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールE等のビスフェノール類等が用いられる。また、カシューナット殻液、リグニン、タンニンのようなフェノール系化合物の混合物よりなるものも、フェノール類として使用することができる。これら各種のフェノール類は、1種の物質を単独で使用してもよいし、2種以上の物質を混合してアルデヒド化合物と共縮合させてもよい。

【0008】フェノール類と縮合させるためのアルデヒド化合物としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール、グリオキサール等が使用される。アルデヒド化合物の使用量は、フェノール類1モル当たり、1~3モル、好ましくは1.5~2モル使用される。アルデヒド化合物の使用量が1モル未満であると、得られた

レゾール型水溶性フェノール樹脂よりなる粘結剤を硬化

させても粘結力が十分でなく、鑄型強度が向上しない傾向が生じる。逆に、アルデヒド化合物の使用量が3モル

を超えると、レゾール型水溶性フェノール樹脂からのアルデヒド臭が強く、作業環境が悪化する傾向が生じる。

【0009】フェノール類とアルデヒド化合物との縮合は、一般的にアルカリ水溶液中で行なわれ、レゾール型水溶性フェノール樹脂が得られるのである。この際、反応触媒としては、水酸化カリウム(KOH)を使用するのが好ましく、従って水酸化カリウム水溶液中で縮合させるのが好ましい。また、レゾール型水溶性フェノール樹脂は、一般的にアルカリ水溶液の形で供給されるため、縮合の際に所定量の水酸化カリウムを使用しても良いし、また反応触媒として最小限の水酸化カリウムを使用し、縮合を終えたあと、所定量の水酸化カリウムを添加してもよい。また、縮合を終えたあとにおいては、水酸化カリウムと共に水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化リチウム(LiOH)或いはヘキサメチレンテトラミン等のアミン類を併用して、所定のアルカリ性になるようにしてもよい。レゾール型水溶性フェノール樹脂のアルカリ水溶液中において、アルカリ(塩基)のモル数は、フェノール性水酸基1モルに対して、0.03~1モルであるのが好ましい。ここで、フェノール性水酸基とは、レゾール型水溶性フェノール樹脂が有している全てのOH基、即ち芳香環に直接結合しているOH基及びメチレン基を介して芳香環に結合しているOH基のいずれをも包含するものである。アルカリ(塩基)のモル数が0.03モル未満になると、硬化させたレゾール型水溶性フェノール樹脂の粘結力が低下する傾向が生じる。逆に、アルカリ(塩基)のモル数が1モルを超えると、強アルカリ水溶液になって、取り扱い上、危険である。

【0010】レゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液中には、得られる鑄型の強度を向上させるために、シランカップリング剤が含有されていてもよい。シランカップリング剤としては、従来公知の各種のものを使用することができ、特にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン等を使用するのが好ましい。そして、シランカップリング剤が含有されている又は含有されていないレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液の粘度は、25℃において、800cps以下であるのが好ましく、特に200cps以下であるのが好ましい。この粘度が800cpsを超えると、耐火性粒状材料と均一に混練しにくくなる傾向が生じる。なお、この粘度はB型粘度計により測定したものである。また、このレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液の固形分含量、即ち水分を除いた含有量は、35~75重量%であることを好ましい。固形分含量が35重量%未満であると、得られる鑄型の強度が十分向上しない傾向が生じる。逆に、固形分含量が75重量%を超えると、粘

度が800cpsを超える傾向となって、耐火性粒状材料と均一に混練しにくくなる傾向が生じる。なお、この固形分含量は、秤量試料(2.0±0.1g)を熱風乾燥機内で、3時間105℃に加熱することにより、水分を蒸発させて、 $(\text{水分蒸発後の試料の重量} / \text{秤量試料の重量}) \times 100 =$ 固形分含量なる式によって算出したものである。

【0011】一方、レゾール型水溶性フェノール樹脂と共に、耐火性粒状材料に混練されるエポキシ基を持つ化合物としては、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物、エチレン-プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレン-ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル等のジエポキシ化合物、フェノール(EO)、グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のモノエポキシ化合物等を使用することができる。

【0012】また、エポキシ基を持つ化合物に接触させるためのガス状又はエアロゾル状の有機エステルとしては、蟻酸メチル、トリアセチン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート等を使用することができる。エポキシ基を持つ化合物に、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルを接触させる量は、エポキシ基を持つ化合物とレゾール型水溶性フェノール樹脂の合計量100重量部に対して、有機エステルが30~300重量部の割合であるのが好ましい。有機エステルを接触させる割合が、30重量部未満であると、レゾール型水溶性フェノール樹脂よりなる粘結剤の硬化速度が十分に速くならない傾向が生じる。また、有機エステルを接触させる割合が、300重量部を超えても、レゾール型水溶性フェノール樹脂よりなる粘結剤の硬化速度が、もはや速くならない傾向が生じる。

【0013】以上のようにして準備された、レゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液よりなる粘結剤とエポキシ基を持つ化合物とを、耐火性粒状材料に均一に添加混練して混練砂を得る。そして、この混練砂をガス硬化用の型枠に充填し、前記したガス状又はエアロゾル状の有機エステルを混練砂に吹き付ける。そうすると、有機エステルが、混練砂中のエポキシ基を持つ化合物と接触し、このエポキシ基を持つ化合物を活性化する。そして、レゾール型水溶性フェノール樹脂とエポキシ基を持つ化合物との結合(重合)反応が促進され、レゾール型水溶性フェノール樹脂が硬化して、鑄型を得ることができるので

(4)

5

ある。このような鑄型の製造において、耐火性粒状材料に対する、粘結剤中のレゾール型水溶性フェノール樹脂やエポキシ基を持つ化合物の添加量は、以下のとおりであるのが好ましい。即ち、耐火性粒状材料100重量部に対して、レゾール型水溶性フェノール樹脂が0.5〜6重量部となるように添加し、またエポキシ基を持つ化合物が0.05〜3重量部となるように添加するのが好ましい。また、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルを混練砂への通気量は、前記したとおり、エポキシ基を持つ化合物とレゾール型水溶性フェノール樹脂の合計量100重量部

に対して、30〜300重量部程度が好ましい。なお、使用する耐火性粒状材料としては、従来公知の各種のものをを用いることができ、例えば、石英質を主成分とする珪砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂、アルミナ砂、ムライト砂、合成ムライト砂等を使用することができる。また、耐火性粒状材料として、これらの再生砂や回収砂を主体とするものも使用することができるのは、言うまでもない。

【0014】また、本発明に用いるレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液よりなる粘結剤中に又はエポキシ基を持つ化合物よりなる溶液中に、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、或いは尿素、尿素化合物、アミド化合物等の有機窒素化合物を含有させておくことにより、耐火性粒状材料と混練した混練砂の流動性やガス硬化用の型枠への充填性を向上させることができる。更に、耐火性粒状材料として再生砂を使用する場合には、塩化カルシウムや酸化アルミニウム等の各種多価金属塩を含有させておくことにより、得られる鑄型の強度を向上させることができる。

【0015】

【実施例】

実施例1〜7、比較例1及び2

6.

50% KOH水溶液中に、KOHと等モル比のフェノールを加え、攪拌・溶解させた。この水溶液を80℃に保持しながら、フェノール1モルに対して、ホルマリンが2モルとなるように、50%ホルマリン水溶液を徐々に加えて、フェノールとホルマリンとの縮合反応を進行させた。そして、この反応溶液の粘度が110cps (25℃) に達する時点まで、80℃で反応を続けた。この粘度に達した時点で、反応溶液を室温まで冷却し、フェノール性水酸基1モルに対して、KOHのモル数が0.70となるように、50% KOH水溶液を加え、樹脂水溶液を得た。この樹脂水溶液100重量部に対して、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.5重量部添加し、粘度が50cps (25℃) のレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液よりなる粘結剤を得た。なお、レゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液の固形分含量は、50重量%であった。

【0016】一方、表1に示したエポキシ基を持つ化合物を準備した。そして、このエポキシ基を持つ化合物と前記したレゾール型水溶性フェノール樹脂水溶液(表1中では単に「フェノール樹脂水溶液」と表現した。)とを、表1に示した割合で、且つエポキシ基を持つ化合物とレゾール型水溶性フェノール樹脂との合計量が2.0重量部となるように、耐火性粒状材料である珪砂(フラタリー) 100重量部に対して添加混練した。得られた混練砂を、直ちに50mmφ×50mmφのガス硬化用テストピース枠に充填し、ガス状の有機エステルである蟻酸メチルを、エポキシ基を有する化合物とレゾール型水溶性フェノール樹脂の合計量100重量部に対して、60重量部の割合で通気させて、テスト鑄型を得た。但し、比較例3については、ガス状の有機エステルを通気させずに、テスト鑄型を得た。なお、この硬化試験は、雰囲気温度25℃、砂温25℃、湿度60%RHの条件下で行なった。

【0017】

【表1】

		エポキシ基を持つ化合物(重量割合)	粘結剤(重量割合)
実施例	1	デコナ-EX-512(10重量%)	71/-樹脂水溶液(90重量%)
	2	デコナ-EX-512(30重量%)	71/-樹脂水溶液(70重量%)
	3	デコナ-EX-512(50重量%)	71/-樹脂水溶液(50重量%)
	4	デコナ-EX-614B(10重量%)	71/-樹脂水溶液(90重量%)
	5	デコナ-EX-145(10重量%)	71/-樹脂水溶液(90重量%)
	6	デコナ-EX-880(50重量%)	71/-樹脂水溶液(50重量%)
	7	スミエキESA017(10重量%)	71/-樹脂水溶液(90重量%)
比較例	1	デコナ-EX-512(100重量%)	なし
	2	なし	71/-樹脂水溶液(100重量%)
	3	デコナ-EX-512(10重量%)	71/-樹脂水溶液(90重量%)

(注) デコナ-EX-512 : カキ化成工業㈱製、 α -リグロニル- β -リグロニル- γ -ブチルエーテル
 デコナ-EX-614B : カキ化成工業㈱製、 α -リグロニル- β -リグロニル- γ -ブチルエーテル
 デコナ-EX-880 : カキ化成工業㈱製、エチレン- α -リグロニル- β -リグロニル- γ -ブチルエーテル
 デコナ-EX-145 : カキ化成工業㈱製、71/- β (EO)5 γ -リグロニルエーテル
 スミエキESA017 : 住友化学工業㈱製、 β -スチレン- α -型エポキシ樹脂

【0018】そして、得られたテスト鋳型の1分経過後の圧縮強度[kg/cm²]、30分経過後の圧縮強度[kg/cm²]、24時間経過後の圧縮強度[kg/cm²]を各々測定し、表2に示した。また、得られた鋳型の表面安定性 *

* (SSI) も表2に示した。

【0019】

【表2】

		圧 縮 強 度 [kg/cm ²]			SSI (%)
		1分経過後	30分経過後	24時間経過後	
実施例	1	18.5	25.0	35.6	99.0
	2	17.7	26.6	37.8	99.3
	3	17.0	24.0	36.1	99.2
	4	19.5	27.7	39.0	99.5
	5	18.1	22.8	33.0	98.8
	6	20.0	29.5	40.4	99.8
	7	21.4	31.7	44.5	99.9
比較例	1	0.0	0.0	3.5	43.5
	2	13.0	15.6	31.2	92.3
	3	0.0	0.0	30.5	93.5

【0020】表2中におけるSSI (%) は、鋳型の表面安定性を示すものであり、混練直後に造型したテスト鋳型を用い「有機鋳型の試験方法[多品種少量生産型高

効率鋳造技術連絡会議報告書(昭和61年2月)] 104有機鋳型の表面安定度試験方法p7」に基づいて行なった。即ち、テスト鋳型をふるい上で60秒間振盪し、振盪後の重

量を測定する。そして、振盪前のテスト鑄型の重量を W_1 (g)とし、振盪後のテスト鑄型の重量を W_2 (g)とすると、SSI (%)は次式により求められる。即ち、 $SSI (%) = (W_2 / W_1) \times 100$ である。従って、SSI (%)は、その値が大きいほど、鑄型の表面安定性が良好であることを示すものである。

【0021】表2の結果から明らかなとおり、エポキシ基を持つ化合物にガス状の有機エステルを接触させて粘結剤を硬化させた場合には、エポキシ基を持つ化合物を使用せずにガス状の有機エステルのみを使用して粘結剤を硬化させた場合(比較例2)に比べて、鑄型強度(圧縮強度)の向上が速やかに行われていることが分かる。即ち、粘結剤(レゾール型水溶性フェノール樹脂)の硬化速度が速くなっていることが分かる。また、レゾール型水溶性フェノール樹脂を用いない場合(比較例1)は、実質的な粘結剤が存在しないため、必要な鑄型強度(圧縮強度)が全く得られないことが分かる。更に、ガス状の有機エステルを使用せずに、レゾール型水溶性フェノール樹脂とエポキシ基を持つ化合物とを硬化させた場合(比較例3)は、鑄型強度(圧縮強度)の向上が遅々として進行しないことが分かる。即ち、粘結剤の硬化

速度が非常に遅いことが分かる。更に、実施例の如く、エポキシ基を持つ化合物にガス状の有機エステルを接触させて、粘結剤を硬化させた場合には、比較例の場合に比べて、表面安定性も向上していることが分かる。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、鑄型を製造する際に使用する粘結剤(レゾール型水溶性フェノール樹脂)を速やかに硬化させるため、粘結剤にエポキシ基を持つ化合物を添加配合し、そして、ガス状又はエアロゾル状の有機エステルをエポキシ基を持つ化合物に接触させて、エポキシ基を持つ化合物の活性化を図らんとするものである。従って、活性化したエポキシ基を持つ化合物が、粘結剤と結合(重合)するので、この結合(重合)反応の速度が速くなり、粘結剤の硬化を促進させると共に、粘結剤の結合(重合)の程度も高くなり、粘結剤の粘結力も更に向上するのである。依って、本発明に係る方法で鑄型を製造すれば、速やかに鑄型強度の高い鑄型を得ることができ、鑄型の生産性を格段に向上させるという効果を奏するのである。更に、粘結剤の硬化が十分に進行するため、得られる鑄型の表面安定性も格段に向上するという効果も奏するのである。